

522,604

Rec'd PCT/PTO

26 JAN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/015035 A1(51)国際特許分類⁷:
23/26, 23/755, B01D 53/86

C10K 1/34, B01J

(21)国際出願番号:
PCT/JP2003/009984(22)国際出願日:
2003年8月6日 (06.08.2003)(25)国際出願の言語:
日本語(26)国際公開の言語:
日本語(30)優先権データ:
特願2002-233680 2002年8月9日 (09.08.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 原田 雅浩 (HARADA,Masahiro) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

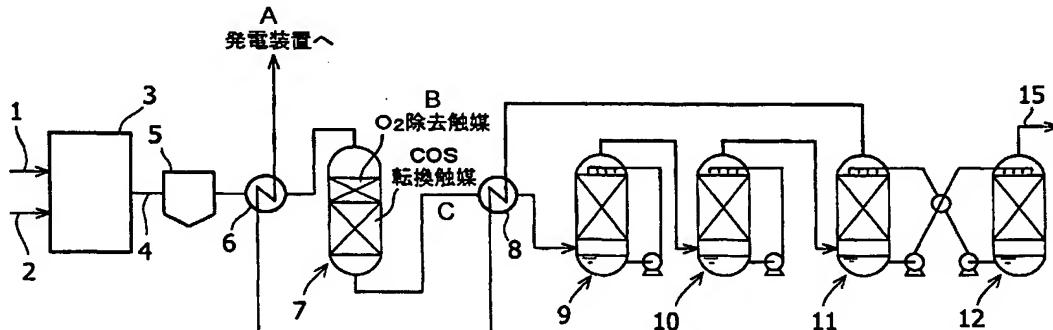
本城 新太郎 (HONJO,Shintaro) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市 西区 鏡音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 洲崎 誠 (SUSAKI,Makoto) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 石田 一男 (ISHIDA,Kazuo) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 長野 駿 (NAGANO,Hajime) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 沖野 進 (OKINO,Susumu) [JP/JP]; 〒108-8215 東京都 港区 港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 飯田 耕三 (IIDA,Kozue) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市 西区 鏡音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP). 城鼻 明 (JOHANA,Akira) [JP/JP]; 〒733-8553 広島県 広島市 西区 鏡音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内 Hiroshima (JP).

(74)代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA,Shoichi et al.); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル8階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR TREATING COS FOR GAS PRODUCED BY GASIFICATION AND METHOD FOR TREATING COS

(54)発明の名称: ガス化ガス用のCOS処理装置とCOS処理方法



A... TO ELECTRIC POWER GENERATION APPARATUS
 B... O₂ REMOVAL CATALYST
 C... COS CONVERSION CATALYST

(57) Abstract: An apparatus for treating COS for a gas produced by gasification, which has an O₂removal catalyst and a COS conversion catalyst provided downstream to the O₂removal catalyst in the stream of the gas produced by gasification; an apparatus for treating COS which comprises a TiO₂ catalyst carrying Cr₂O₃ or NiO; and a method for treating COS for a gas produced by gasification, which comprises a first step of removing O₂ by the reaction thereof with H₂S and CO, and a second step of converting COS to H₂S.

[続葉有]

WO 2004/015035 A1



(81) 指定国(国内): CN, US.

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ガス化ガス用のCOS処理装置であって、O₂除去触媒と前記O₂除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位置するCOS転換触媒とを備えるCOS処理装置が開示される。

また、Cr₂O₃又はNiOを担持したTiO₂触媒を含むCOS処理装置が開示される。

さらに、ガス化ガス用のCOS処理方法であって、H₂S及びCOとの反応によってO₂を除去する第一のステップと、COSをH₂Sに転換する第二のステップとを含んでなるCOS処理方法が開示される。

明細書

ガス化ガス用のCOS処理装置とCOS処理方法

技術分野

本発明は、石炭や重質油などから得られるガス化ガスからCOS（硫化カルボニル）を除去する装置に関する。

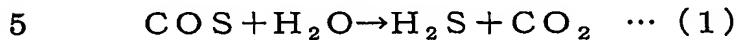
背景技術

近年では、良質な化石燃料だけではなく、低質な化石燃料をも積極的に用いるという多様化の観点から、近年では石炭や重質油といった低質な燃料の有効利用が求められている。また、火力発電の分野では発電効率向上の観点から、ガス燃料を用いるガスタービンとスチームタービンを併用した複合発電や、炭化水素ガスを燃料電池に導入する発電も普及しつつある。そこで、低質な燃料をガス化してこれらの発電に利用する研究開発が行われている。

ところで、低質な燃料には一般に硫黄化合物が多く含まれており、これをガス化したガスをそのまま燃焼すると硫黄化合物が硫黄酸化物として煙突から大気に排出されて酸性雨等の環境破壊源となる。そこで、通常の火力発電においてはボイラの後流に排煙脱硫装置を設置して、硫黄化合物をたとえば石膏として除去することが実用化されている。ところが、複合発電においてはガスタービンの入口温度が通常の火力発電におけるボイラの温度よりも高いために材料の腐食が顕著である。そこで、硫黄化合物をはじめとする各種の不純物を、ガスタービンの後流ではなく前流において除去し、材料を保護する必要があり、前記の排煙脱硫装置は適用できない。燃料電池発電においても、材料の保護による発電効率および耐久性の確保は必須であり、各種の不純物は同様に燃料電池の前流において除去する必要がある。

前記不純物の除去方法として、水溶性の成分は水スクラバで除去し、H₂S（硫化水素）についてはアミン類の水溶液で除去する、いわゆる湿式ガス精製プロセ

スが実用化されている。ところが、アミン類の水溶液ではH₂Sは除去できるが、COSは除去できない。そこで、COS転換触媒を用いて（1）式に示す加水分解反応を行って、アミン類の水溶液で除去できるH₂Sの形に変換する反応を促進している。



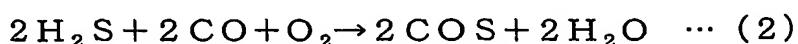
ここに、COS転換触媒としては、チタニアを含む触媒（特許第1463827号公報、特開平11-80760号公報等参照）やアルミナとIV族金属とバリウムを含む触媒や、アルカリ金属と酸化クロムとアルミナを含む触媒が知られている（特開2000-248286号公報）。ところが、これらの触媒にはガス化ガス中に微量（ppmのオーダー）に存在する未燃のO₂によって、その触媒活性が低下させられる問題がある。また、シール用に外部から導入される窒素にも微量のO₂が含まれることから、触媒活性低下の問題はますます顕著となる。

そこで、前記O₂による前記COS転換触媒の活性低下を防ぐために、COS転換触媒の前流に燃焼触媒を設置するプロセスも考えられている。しかし、燃焼触媒は一般に貴金属を担持しているために高価であること、および、H₂Sによって被毒されて性能低下を起こしやすいこと、ならびに、燃焼触媒上における発熱が周辺の装置に与えるストレスが大きい、などといった問題を抱えていた。

発明の開示

本発明では、発熱ストレスを和らげて周辺の装置を保護し、かつ、COS転換触媒をO₂から保護することを目的とする。

本発明は、COS転換触媒の前流に（2）式の反応を促進するO₂除去触媒を設置することにより、O₂を除去して、COS転換触媒の性能低下を防止することを特徴とする。



発明者らは、COS転換触媒にとって、O₂を除去して触媒活性を保つメリッ

トと、COSを合成して触媒の負荷を増すデメリットとを比較し、前者が大きいことを発見し、この（2）式の反応を促進させる意義を見出した。

本発明は、H₂S、H₂O、O₂およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置であって、O₂除去触媒と、前記O₂除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位置するCOS転換触媒とを備えることを特徴とするCOS処理装置を提供する。

本発明のO₂除去触媒を備えたCOS処理装置によれば、O₂によるCOS転換触媒の活性低下を防止できるので、ガス化炉の運転状態によって一定しない未燃のO₂、あるいはシール用として意図的に導入される空気中のO₂による悪影響を排除できる。また、O₂の除去に高価で短寿命かつ熱的ストレス源となる燃焼触媒を用いないので、コストの低減および信頼性の向上を達成できる。

また、本発明は、H₂S、H₂O、O₂およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理方法であって、H₂SおよびCOとの反応によってO₂を除去する第一のステップと、COSをH₂Sに転換する第二のステップとを含んでなる特徴とするCOS処理方法を提供する。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明が好適に用いられる湿式ガス精製装置のフローの一例である。

図2は、本発明の実施例1および2におけるO₂除去触媒およびCOS転換触媒の配置であって、両者を個別のリアクタ内に備えた例である。

図3は、本発明の実施例1および2におけるO₂除去触媒およびCOS転換触媒の配置であって、両者を单一のリアクタ内に備えた例である。

図4は、本発明の実施例3における兼用COS転換触媒をリアクタ内に備えた例である。

図5は、本発明の実施例4におけるガス温度を変えた時のO₂除去性能の比較結果を示したものである。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明のCOS処理装置の実施形態を図1から4に基づいて説明する。

図1は、本発明が好適に用いられるガス化炉3および湿式ガス精製装置を含むフローの一例である。ガス化炉3は公知のものであり、石炭や重質油などの低質燃料1と、ガス化剤2である酸素、空気、または酸素富化された空気が投入され、5 ガス化ガス4が取り出される。取り出されたガス化ガスは、公知の集塵装置5を用いてダストを除去することが望ましい。集塵装置5とCOS処理装置7の間にある第一の熱交換器6は、精製前のガス化ガスがもつ熱を精製後のガス化ガスに与える。熱交換器の形式は特に限定されることはなく、一般的な多管式熱交換器が利用できる。COS処理装置7は、後述するH₂S吸收塔11では吸収できないCOSを、H₂Sに転換する。COS処理装置7は従来技術においてはリアクタ内部にCOS転換触媒のみが装填されていたところ、本発明においてはO₂除去触媒とCOS転換触媒との組み合わせ、ないしは、O₂除去の機能を兼ね備える兼用COS転換触媒を装填することを特徴としている。図1においては、COS処理装置の上部にO₂除去触媒を置き、下部にCOS転換触媒を設置して、上15 部よりガス化ガスを導入して、下部から処理されたガスを取り出す。

なお、O₂除去触媒は実施例にて後述するようにより高温条件下での設置が望ましい。一方、COS転換触媒は、(1)式に示すCOS転換反応の平衡上、温度が高いと左側への反応が優勢になるため、200～400°Cの使用温度範囲の中で処理ガス性状により最適な使用温度域に設置する必要がある。これらのこと20 から、O₂除去触媒をより高温下である例えば集塵装置5の直後に熱交換器を介さずに設置し、COS転換触媒と分けて設置する態様もあり得る。O₂除去触媒性能はより高温下で向上するため、高温下に設置することで必要な触媒充填量を低減できる。このとき、第1の熱交換器6は、O₂除去触媒の次に設置することも可能である。しかし、COS触媒と分けて設置することで触媒充填用圧力容器25 の基数が増加することになるため、処理するガス性状に応じてコストを検討し、

最適な配置とする必要がある。

本発明における一種類ないし二種類の触媒の配置については図2ないし4において後述する。

ここに、触媒の装填方法は特に限定されないので、公知の装填方法、たとえば
5 粒状ないしハニカム形状の触媒を適切なリアクタの内部に納める方法が利用できる。また、O₂除去触媒は、上記(2)式の化学反応を促進する働きのものであれば特に限定されず、たとえば酸化クロムまたは酸化ニッケルとバリウムとチタニアを含む触媒が利用でき、特にCr₂O₃およびバリウムを担持したハニカム形状のTiO₂触媒が好ましい。

10 CO₂転換触媒は、上記(1)式の化学反応を促進する働きのものであれば特に限定されず、たとえばAl₂O₃やTiO₂を担体とし、アルミナとIV族金属とバリウムを含む触媒や、アルカリ金属を酸化クロムとアルミナを含む触媒やバリウムとTiO₂を含む触媒が利用でき、その中でも、特にバリウムを担持したハニカム形状のTiO₂触媒が好ましい。TiO₂を担持体とするときのCr₂O₃の
15 好ましい添加量は触媒の総重量に対して0.1wt%以上6wt%以下、特に好ましくは3wt%以上6wt%以下であり、TiO₂を担持体とするときのNiOの好ましい添加量は0.1wt%以上15wt%以下、特に好ましくは5wt%以上10wt%以下であり、TiO₂を担持体とするときのBaOの好ましい添加量は0.1wt%以上10wt%以下、特に好ましくは3wt%以上6wt%
20 以下である。

CO₂処理装置7とガス冷却塔9の間にある第二の熱交換器8も、第一の熱交換器6と同様に、精製前のガス化ガスの熱を精製後のガス化ガスに与える働きがある。なお、精製後のガス化ガスは先に第二の熱交換器8を、ついで第一の熱交換器6を、それぞれ通過させることによって、精製前のガス化ガスと向流となり、
25 並流とする場合よりも平均温度差を大きく確保できるため、熱交換器を小さく設

計することができるので、経済的に有利となる。

第二の熱交換器8を通った精製前のガス化ガスは、水スクラバ10によって水溶性の不純物を除去される。このとき、好ましくは第二の熱交換器8と水スクラバ10の間にもう一つの水スクラバ9を設け、水スクラバ10の循環水に対する

5 水溶性の不純物の溶解度を上げるようにする。水スクラバ9は、たとえば水スクラバ10と同じ構造のものを用いることができる。不純物を溶かし込んだ循環水は図示しない排出ラインによって系外に排出され、その排出量に見合う補給水を図示しない補給水ラインから補給する。このような、水スクラバ9、10としては公知のものが利用できる。

10 水スクラバ10を出たガス化ガスは、H₂S吸収塔11においてアミン化合物の水溶液からなるフレッシュな吸収液と気液接触する。そして、ガス化ガス中のH₂Sはアミン化合物の水溶液に吸収される。ガス化ガスはガスタービンや燃料電池などの発電装置の燃料として好適な精製ガスとして取り出さる。前述の第二の熱交換器8および第一の熱交換器6によって精製前のガス化ガスから熱を得て、
15 精製ガスが加熱されてより発電効率の高い燃料として利用される。H₂Sを吸収した吸収液は吸収液再生塔12に送られて吸収液再生熱源14から熱を与えられてフレッシュな吸収液と高濃度のH₂S15とに分離される。フレッシュなアミン化合物はH₂S吸収塔11に戻って循環利用される。高濃度のH₂S15は単体硫黄、石膏、硫酸などの原料として利用することができて、硫黄分が環境破壊源となることはない。ここに、H₂S吸収塔11と吸収液再生塔12および吸収液は公知のものが利用できる。また、高濃度のH₂S15から単体硫黄、石膏、硫酸などの有価物を製造するための製造装置や方法としては公知のものが利用できる。

20 図2から4は、本願発明であるCO₂処理装置7に注目した図であり、図2は、
25 CO₂除去触媒22を内部に備えた第一のリアクタ21と、その後流にあってCO

S転換触媒23を内部に備えた第二のリアクタ21'との組み合わせによる例である。図3は、単一のリアクタ21の内部のガス化ガス流の前流側にO₂除去触媒22を備え、後流側にCOS転換触媒23を備えた例である。図4は、O₂除去機能を兼ね備えた兼用COS転換触媒24をリアクタ21の内部に備えた例である。このときの兼用COS転換触媒としては、Cr₂O₃とバリウムとTiO₂を含む触媒が利用でき、特にCr₂O₃とBaOを担持したTiO₂触媒がO₂除去とCOS転換の両反応を促進する触媒であるので好ましい。また、図5はO₂除去触媒のO₂除去性能を、ガス温度を変えて比較した結果を示したものである。

実施例

10 O₂除去触媒とCOS転換触媒との合計量をSV=452.8 [1/h]に統一して、307 ppmのCOSを投入したときのCOS転換率を比較したところ、表1の実施例1～3に示すデータが得られた。なお、SVは空間速度であり、単位は時間の逆数である。また、O₂除去触媒のO₂除去性能を、ガス温度を変えて比較した条件を表1の実施例4に示す。

15 [実施例1]

O₂除去触媒としてCr₂O₃を担持させたTiO₂（表1ではCr/TiO₂と表記）を、その後流にCOS転換触媒としてBaOを担持させたTiO₂（表1ではBa/TiO₂と表記）を、それぞれ使用したところ、COS転換触媒出口側のCOS濃度は12 ppm、COS転換率は0.961であった。

20 [実施例2]

O₂除去触媒としてNiOを担持させたTiO₂（表1ではNi/TiO₂と表記）を、その後流にCOS転換触媒としてBaOを担持させたTiO₂を、それぞれ使用したところ、COS転換触媒出口側のCOS濃度は14 ppm、COS転換率は0.954であった。

25 [実施例3]

O_2 除去触媒とCOS転換触媒との両方の機能を有する兼用COS転換触媒として Cr_2O_3 を担持させた TiO_2 を使用したところ、触媒出口側のCOS濃度は15 ppm、COS転換率は0.951であった。

[比較例]

5 O_2 除去触媒を使用せず、COS転換触媒としてBaOを担持した TiO_2 を使用したところ、COS転換触媒出口側のCOS濃度は110 ppm、COS転換率は0.642であった。

[実施例4]

10 O_2 除去触媒の O_2 除去性能を、ガス温度を変えて実験した結果、図5に示すとおり温度が高いほど性能が向上することが見出された。

表 1. 実験結果

	項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例	実施例 4	
入口ガス条件	H ₂	vol-%			12.6			
	H ₂ O	vol-%			3.1			
	CO	vol-%			28.4			
	CO ₂	vol-%			4.2			
	N ₂	—			バランス			
	H ₂ S	ppm-v			567			
	CO _S	ppm-v			307			
	O ₂	ppm-v			145		240	
	温度	°C			300		200~	
	圧力	MPa			2.29			
触媒条件	O ₂ 除去触媒	種類	—	5.5wt%C r2O ₃ /Ti O ₂	10wt%N iO/TiO ₂	5.5wt%C r2O ₃ /Ti O ₂	なし	5.5wt%C r2O ₃ /Ti O ₂
		s v	1/h	11320		4528	—	30000
	CO _S 転換触媒	種類	—	4wt%BaO/TiO ₂	(O ₂ 除去触媒で兼用)	4wt%Ba O/TiO ₂	なし	
		s v	1/h	7547		4528	—	
	触媒合計	s v	1/h	4528			30000	
出口ガス成分	H ₂ S	ppm-v	862	860	859	764	—	
		ppm-v	12	14	15	110	—	
性能	CO _S 転換率*	—	0.961	0.954	0.951	0.642	—	

vol-%は容量百分率、ppm-vは容量百万分率

* CO_S転換率 = (入口CO_S濃度 - 出口CO_S濃度) / 入口CO_S濃度産業上の利用の可能性

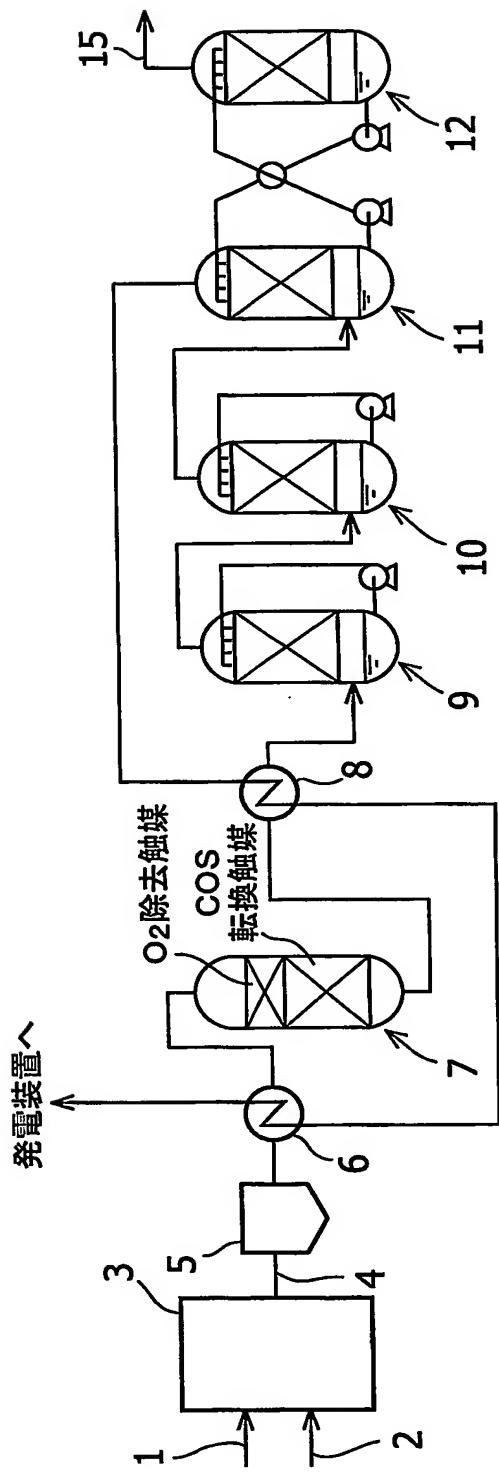
5 本発明に係るガス化ガス用のCO_S処理装置及びCO_S処理方法は、石炭や重質油といった低質な化石燃料をガス化して、ガス燃料を用いるガスタービンとスクームタービンを併用した複合発電や、炭化水素ガスを燃料電池に導入する発電など、火力発電の分野において発電効率に優れた発電に好適に利用できる。

請求の範囲

1. H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置であって、 O_2 除去触媒と、前記 O_2 除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位置するCOS転換触媒とを備えることを特徴とするCOS処理装置。
- 5 2. 前記 O_2 除去触媒が、 Cr_2O_3 またはNiOを担持した TiO_2 触媒であることを特徴とする請求項1に記載のCOS処理装置。
3. Cr_2O_3 を担持した TiO_2 触媒を含む、 H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理装置。
4. 前記 O_2 除去触媒が前記COS転換触媒に対してより高温の領域にあることを特徴とする請求項1に記載のCOS処理装置。
- 10 5. H_2S 、 H_2O 、 O_2 およびCOを含むガス化ガス用のCOS処理方法であって、 H_2S およびCOとの反応によって O_2 を除去する第一のステップと、COを H_2S に転換する第二のステップとを含んでなる特徴とするCOS処理方法。
6. 前記第一のステップにおいて、 Cr_2O_3 またはNiOを担持した TiO_2 触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。
- 15 7. Cr_2O_3 を担持した TiO_2 触媒を用いることを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。
8. 前記第一のステップを、前記第二のステップに対してより高い温度で実施することを特徴とする請求項5に記載のCOS処理方法。

1/3

FIG.1



2/3

FIG.2

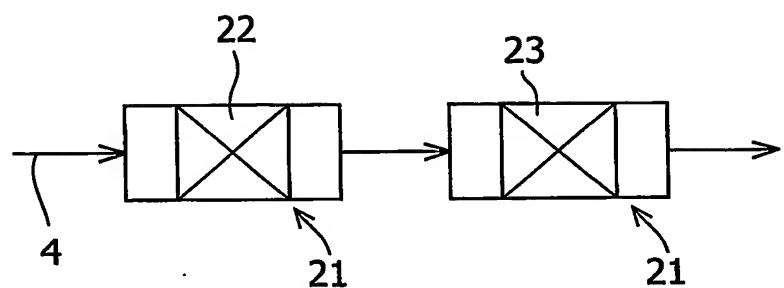


FIG.3

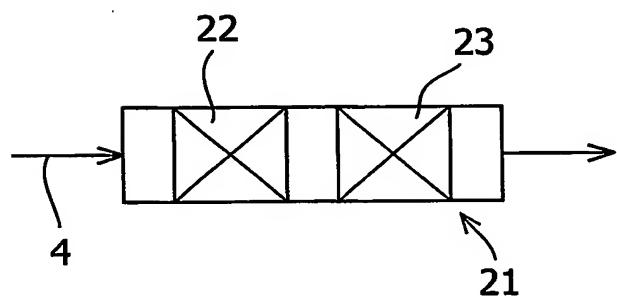
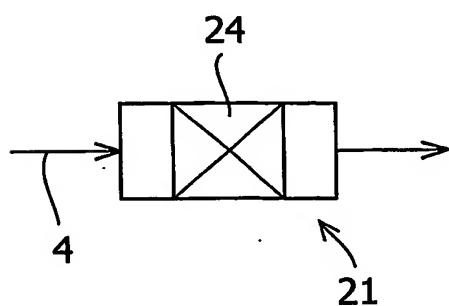
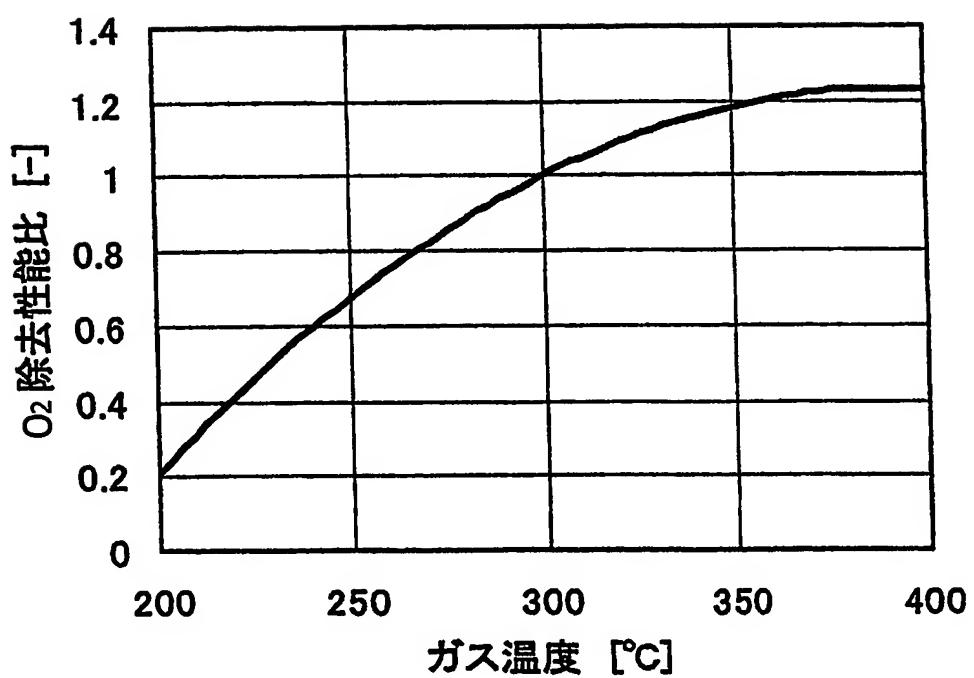


FIG.4



3/3

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C10K1/34, B01J23/26, B01J23/755, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C10J1/00-C10K3/06, B01J23/00-B01J23/96,
B01D53/00-B01D53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), WPI/L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 324526 A1 (COMPRIMO B.V.),	1, 4
Y	19 July, 1989 (19.07.89),	3
A	Claims & JP 1-223197 A & US 4981661 A	2, 5, 6, 7, 8
X	JP 2000-248286 A (JGC Corp.),	1, 4
Y	12 September, 2000 (12.09.00),	3
A	Claims; table 2 (Family: none)	2, 5, 6, 7, 8
X	JP 57-63388 A (Osaka Gas Co., Ltd.),	1, 4
Y	16 April, 1982 (16.04.82),	3
A	Claims; page 2, lower right (Family: none)	2, 5, 6, 7, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-256709 A (Kobe Steel, Ltd.),	1, 4
Y	09 November, 1987 (09.11.87),	3
A	Claims; page 5, upper left (Family: none)	2, 5, 6, 7, 8
X	US 5660807 A (LINDE AG.),	3
Y	26 August, 1997 (26.08.97),	1, 4
A	We Claim & JP 9-500319 A & WO 94/29004 A1	2, 5, 6, 7, 8
A	JP 11-104451 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	1-8
P, X	FR 2830466 A (AXENS), 11 April, 2003 (11.04.03), Revendications & WO 2003/31058 A1	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09984

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of claims 1, 2 and 4 relates to an apparatus for treating COS for a gas produced by gasification and containing specific components, which has an O₂ removal catalyst and a COS conversion catalyst provided downstream to the O₂ removal catalyst in the stream of the gas produced by gasification.

The "special technical feature" of claim 3 relates to an apparatus for treating COS for a gas produced by gasification and containing specific components, which comprises a catalyst comprising specific components.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09984

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The "special technical feature" of claims 5 to 8 relates to a method for treating COS for a gas produced by gasification and containing specific components which comprises a first step of removing O₂ and a second step of converting COS to H₂S, wherein the means used in the respective steps are not specified.

Accordingly, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept, since there is no technical relationship among the inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int C17 C10K1/34, B01J23/26, B01J23/755, B01D53/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int C17 C10J1/00-C10K3/06, B01J23/00-B01J23/96,
B01D53/00-B01D53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WP I / L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 324526 A1 (COMPRIMO B.V.), 1989.07.19,	1,4
Y	Claims	3
A	& JP 1-223197 A & US 4981661 A	2,5,6,7,8
X	JP 2000-248286 A (日揮株式会社), 2000.09.12,	1,4
Y	[特許請求の範囲], [表2]	3
A	(FAMILY : NONE)	2,5,6,7,8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-63388 A(大阪瓦斯株式会社), 1982.04.16,	1,4
Y		3
A	特許請求の範囲,2頁右下 (FAMILY : NONE)	2,5,6,7,8
X	JP 62-256709 A(株式会社神戸製鋼所), 1987.11.09,	1,4
Y		3
A	特許請求の範囲,5頁左上 (FAMILY : NONE)	2,5,6,7,8
X	US 5660807 A(LINDE AKTIENGESELLSCHAFT), 1997.08.26,	3
Y		1,4
A	We Claim: &JP 9-500319 A &WO 94/29004 A1	2,5,6,7,8
A	JP 11-104451 A(三菱重工業株式会社), 1999.04.20, [特許請求の範囲] (FAMILY : NONE)	1-8
P, X	FR 2830466 A(AXENS), 2003.04.11, REVENDICATIONS &WO 2003/31058 A1	3

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1, 2, 4 の「特別な技術的特徴」は、所定の成分を含むガス化ガス用の COS 处理装置であって、O₂除去触媒と、前記 O₂除去触媒に対してガス化ガス流の後流に位置する COS 転換触媒を備えることに関するものである。

請求の範囲 3 の「特別な技術的特徴」は、所定の成分からなる触媒を含む、所定の成分を含むガス化ガス用の COS 处理装置に関するものである。

請求の範囲 5-8 の「特別な技術的特徴」は、所定の成分を含むガス化ガス用の COS 处理方法であって、O₂を除去する第一のステップと、COS を H₂S に転換する第二のステップとを含むことに関するもので、各ステップにおける手段が特定されていないものである。

したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。